

## POLYESTER RESIN AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000119384  
Publication date: 2000-04-25  
Inventor: HARA ATSUSHI; HARADA MITSUHIRO; MATSUI YOSHINAO; YOSHIDA HIDEKAZU; SUZUKI KEISUKE  
Applicant: TOYO BOSEKI  
Classification:  
- international: **B29B7/84; C08G63/88; C08K5/49; C08L67/02; B29K67/00; B29B7/00; C08G63/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08G63/88; B29B7/84; C08K5/49; C08L67/02; B29K67/00**  
- european:  
Application number: JP19980290148 19981013  
Priority number(s): JP19980290148 19981013

Report a data error here

### Abstract of JP2000119384

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester resin and/or polyester resin melt-molded products that are economical, high in productivity, and suitable for a variety of uses. SOLUTION: After polycondensation reaction, a polymer is extruded out through a vented extruder, as it is molten, to give the objective polyester resin. The resultant polyester resin has an intrinsic viscosity of 0.55-0.9 dl/g, an acetaldehyde content of  $\leq 30$  ppm and an elementary phosphorus content of 1-1,000 ppm based on the weight of the polyester resin.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119384

(P2000-119384A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
C 0 8 G 63/88		C 0 8 G 63/88	4 F 2 0 1
B 2 9 B 7/84		B 2 9 B 7/84	4 J 0 2 9
C 0 8 K 5/49		C 0 8 K 5/49	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
// B 2 9 K 67:00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-290148	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成10年10月13日 (1998. 10. 13)	(72) 発明者	原 厚 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	原田 光弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松井 義彦 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 種々の用途に適する、経済的で生産性の高い溶融成形体用ポリエステル樹脂および／またはポリエステル樹脂溶融成形体を提供すること。

【解決手段】 重縮合反応後、溶融状態のままベント付き押し出し機を経て得られるポリエステル樹脂であって、該ポリエステル樹脂の粘度が0.55～0.9 dl/g、アセトアルデヒド含有量30ppm以下、リン含有量がポリエステル樹脂に対してリン元素の重量として1～1000ppmを満足することを特徴としたポリエステル樹脂。

【0004】一方、こうした従来法に対して、特開平8-238643公報では、極限粘度0.5~0.75 dl/gの熔融ポリエチレンテレフタレート樹脂を後縮合反応器中で、極限粘度を0.75~0.95 dl/gに上昇させるとともにアセトアルデヒド含有量を低減させて、ポリマー中に残存する水分を低減させている。

40 【0012】前記、ポリエチレンテレフタレートに共重合して使用されるジカルボン酸としては、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカブロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等。

ましい。原料としてテレフタル酸を用いる場合は無触媒でも反応を行うことができる。また、エチレングリコールが2量体化してジエチレングリコールが発生し、主鎖中にジエチレングリコールが共重合され、樹脂の強度を低下させることがある。これを防止するために、トリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加することも好ましい。ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合は全ジオール成分に対して5モル%以下が好ましい。

【0019】次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250~290℃、好ましくは260~280℃であり、圧力は500~20Torr、好ましくは2000~30Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265~300℃、好ましくは275~295℃であり、圧力は10~0.1Torr、好ましくは5~0.5Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は第1段階目の条件から最終段階目の条件に段階的に変化するように設定することが好ましい。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度(IV)上昇の度合は徐々に分配されることが好ましい。

【0020】重縮合反応は、重縮合触媒を用いる。触媒として二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラn-ブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン触媒およびチタニウムテトラブトキシドなどのチタン触媒が好ましい。これらの触媒の中では、色相、透明性の面からは二酸化ゲルマニウム化合物が好ましく、また、結晶性が早いこと、価格面を考慮すると三酸化アンチモンが好ましい。触媒の量としては全出発原料に対して金属元素の重量として0.0005~0.2重量%、好ましくは0.001~0.1重量%である。触媒はエステル化反応工程時に添加しても、重縮合反応工程時に添加しても良い。

【0021】本発明において用いる、ベント付き押し出し機に供給する重縮合反応後の溶融樹脂の極限粘度は用途によって所望の極限粘度にすることができるが、特に極限粘度0.7 dl/g以上の場合に効果的である。

【0022】さらにこのようにして得られた溶融重合後のポリエステル樹脂は、溶融状態を保ったまま、ペント付き押し出し機に送られ、脱アセトアルデヒドが行われる。本発明に用いるペント付き押し出し機としては、1軸押し出し機、2軸押し出し機のいずれも可能であるが、アセトアルデヒドの低減効果から2軸押し出し機が

【0018】上記エステル化反応は、Zn, Cd, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩や金属Mの塩、Zn, Sn, Cuの酸化物の酸塩を用いると

し、同方向、異方向回転のいずれでも良い。

【0023】ベント付き押し出し機内での樹脂温度は250℃～290℃が好ましい。ベント付き押し出し機の減圧度は、50torr以下、好ましくは20torr以下、より好ましくは10torr以下で目的を達成することができる。

【0024】このようにして得られた本発明のポリエステル樹脂の極限粘度は0.55dl/g～0.9dl/gである。好ましくは0.6～0.85dl/g、さらに好ましくは0.63～0.83dl/gである。極限粘度が0.55dl/gより低い場合は、得られたポリエステル樹脂の機械的特性が充分でない。また、極限粘度が0.9dl/g以上になると、熔融重合機中またはベント付き押し出し機での滞留が長くなり、着色の問題が生じ、さらには生産性が低下するため好ましくない。ベント付き押し出し機内の減圧域での滞留時間は10分以下が好ましい。より好ましくは5分以下、さらに好ましくは4分以下、特に好ましくは3分以下、最も好ましくは2分以下である。

【0025】本発明のポリエステル樹脂のアセトアルデヒド含有量は、30ppm以下である。30ppmを越えると樹脂及び成形体の臭気が強くなり、使用できる用途が限られてくる。

【0026】本発明のポリエステル樹脂のカラーb値は、好ましくは4以下である。より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.0以下、最も好ましくは1.5以下である。カラーb値が4を越えると、肉眼でも得られた樹脂の着色が強く感じられ、成型品として好ましいものが得られない。

【0027】本発明のポリエステル樹脂にはリンが含まれる。リンの含有量は1～1000ppm（樹脂に対するリン元素としての重量）である。好ましくは10～500ppm、さらに好ましくは20～300ppmである。本発明のように、ベント付き押し出し機を用いて樹脂から脱アルデヒドを行った場合、従来の熔融重合や熔融重合後固相重合を行った場合と比較して、樹脂の着色がかなり強くなる。これはベント付き押し出し機を用いて樹脂から脱アルデヒドを行った場合の特徴的な現象であり、押し出し機のスクリュウとバレルとの断断発熱、バレルのヒーター部の加熱による局所的な温度上昇、減圧していてもバレル後端部から空気がもれ入るため樹脂が酸素にさらされ易くなっていることなどにより樹脂が劣化するためだと考えられる。リン含有化合物を添加することにより、上記の着色問題を効果的に防止することができる。リンの含有量が1ppm未満の場合は着色防止効果が十分ではない。リンの含有量が1000ppmを越えると安定剤としての効果が飽和するだけであり、着色防止の低下等の問題が生ずる。

ト、トリn-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの磷酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアッシドホスフェート、イソプロピルアッシドホスフェート、ブチルアッシドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などが好ましい例として挙げられる。リン含有化合物はエステル化反応工程時に添加しても、重合反応工程時に添加してもよい。さらにはベント付き押し出し機内、あるいはベント付き押し出し機に供給するまでの工程のいずれに添加しても良い。もちろん各工程別に逐次添加してもかまわない。

【0029】また、本発明のポリエステル樹脂には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Zn、Mn、Coから選ばれた少なくとも一種類以上の金属元素を含有する化合物、特にMg、Ca、Zn、Mn、Co、から選ばれた少なくとも一種類以上の金属元素を含有する化合物の一種以上が含まれていることが好ましい。これらを含めることでさらに透明性、色調を高品位なものにすることができる。これら化合物の含有量は各元素の重量を合計した値としてポリエステル樹脂に対し、1～1000ppm、さらには3～500ppm、特に5～300ppmであることが好ましい。

【0030】熔融重合後の樹脂を固相状態を経ずに直接成形する場合には、固相状態を経た樹脂と比較して昇温結晶化温度が高くなり、例えば樹脂を熔融状態のままボトル用ブリフォームなど結晶性が要求される成形体に用いた場合、成形体の昇温結晶化温度が180℃を越え成形体の生産性が劣る場合がある。リン元素含有化合物および上記金属元素含有化合物を添加することにより、樹脂を結晶化処理の際に必要な昇温結晶化温度140～180℃にすることができる。

【0031】これは、固相状態（チップ状）で供給される樹脂は、樹脂乾燥工程で結晶化しやすい樹脂の微粉末が存在すること、樹脂乾燥工程のチップ端面が結晶化すること、樹脂搬送時によるチップ同士の接触衝撃によるチップの結晶化等により樹脂自身があらかじめ若干結晶化していること、固相重合を行った樹脂は結晶化処理を行うことなどにより、結晶化しやすい状態にあるのに比べ、熔融重合からそのまま成形品にする場合にはこれらの結晶化促進の要因が無いためであると考えられる。樹脂にリン元素含有化合物および金属元素含有化合物を添加することにより、これらの成分、特に金属イオンが結晶核となり、結晶促進効果をもたらすと考えられる。

【0032】本発明のポリエステル樹脂の極限粘度は、0.55

ton以下である。本発明では安定剤としてリンを含有するため、反応速度が若干遅くなる傾向があり、ポリエステル酸価が30当量/ton以上であるとさらに反応速度が低下し、ベント付き押し出し機内で極限粘度を上げようとした場合に長時間必要となり経済的に不利だけでなく、樹脂が着色する恐れがある。酸価を30当量/ton未満にするには、直縮合反応ポリエステル樹脂の製造工程で仕込みの酸/ジオール比を調整する、反応後期にジオール成分を追加する、反応終了前にエポキシ化合物等を添加し、末端のカルボン酸を封鎖する等の公知の任意な方法をとることが出来る

【0033】本発明のポリエステル樹脂は、ベント付き押し出し機後の極限粘度-押し出し機前の極限粘度が-0.1~0.15dl/gの範囲で製造されることが好ましく、より好ましくは-0.08~0.1dl/gの範囲で、さらに好ましくは-0.05~0.07dl/gの範囲で、最も好ましくは-0.05~0.05dl/gの範囲で製造することによって得ることができる。

【0034】ベント付き押し出し機後の極限粘度-押し出し機前の極限粘度が-0.1dl/gより低いと経済的でないばかりか、時には得られるポリエステル樹脂の機械特性が不十分になる。また、ベント付き押し出し機後の極限粘度-押し出し機前の極限粘度が0.15dl/gを越えると、ベント式押し出し機内での滞留の長時間化によって、生産性が悪くなるばかりか、カラーb値の悪化、アルデヒド含有量の増加などの悪影響が生じる。

【0035】また、本発明において用いるベント付き押し出し機に供給する直縮合反応後の熔融樹脂中あるいはベント付き押し出し機を経て得られるポリエステル樹脂中の環状3量体含有量は実質5000ppm以上となる。また、本発明のポリエステル樹脂を達成するためには、ベント付き押し出し機後のアセトアルデヒド量-押し出し機前のアセトアルデヒド量が実質10ppm以上であることが必要である。

【0036】なお、本発明において用いるポリエステル樹脂には必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、離型剤などを本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

【0037】本発明のポリエステル樹脂の形態としては、ベント付き2軸押し出し機後に水中カット造粒機を採用してチップ化しても良いし、成形機に導入して直接成形しても良いが、経済性の面から、特に直接成形するのが好ましい。また、成形する場合には、押し出し成形、射出成形等いずれの成形方法も行うことができるが、特に射出成形が好ましい。

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す

るが本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0038】1) ポリエステル樹脂の極限粘度(以下「IV」という)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0039】2) ポリエステル樹脂のアセトアルデヒド(以下AAという)含有量

10 試料1gを水2mlとともにガラスアンプルに封入し、160℃のオイルバス中で2時間浸漬することによってアセトアルデヒドを水抽出した後に、水中のアセトアルデヒド量をガスクロマトグラフ法により定量化し、樹脂中のアセトアルデヒド量を求めた。

【0040】3) ポリエステル樹脂のカラーb値(以下Co-bという)

東京電飾製の色差計TC1500C88を用いて以下のように測定した。チップまたは約2mm角のチップ状に切断したサンプルを光沢のある面が下になるようガラスセルに並べセルの8分目まで入れた。さらに軽くセルを振り、密に詰めた後、蓋が出来るまでレジンを追加し、蓋をした。樹脂を詰めたセルを試料台に乗せ、測定した。測定はセルを1回測定すると約120度づつ回して3回、すなわち120度づつ3方向から測定し、その平均を求めた。

【0041】4) ポリエステル樹脂の酸価(以下AVという)

30 試料約0.5gをベンジルアルコール20mlに溶解し、クロロホルムを加え希釈する。1/50規定水酸化カリウム水溶液で、滴定法によりAVを求めた。指示薬としてフェノールレッドを用いた。

【0042】5) ポリエステル樹脂の環状3量体(以下CTという)含有量

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合液に溶解し、さらにクロロホルムを加え希釈する。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾燥し、ジメチルホルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法により定量化した。

【0043】6) リン含有量および金属含有量  
ポリエステル製造時の仕込量から計算した。

【0044】(実施例1~3, 比較例1~2) 連続直縮合で得たポリエチレンテレフタレート熔融ポリマーを、37mmφベント付き2軸押し出し機で押し出し、水冷、チップ化した。結果を表1に示した。

【0045】

【表1】

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
溶融重合後の ポリマー	IV(d l / g)	0.75	0.71	0.63	0.61	0.75
	AA(ppm)	51	45	45	17	54
	Co-b	0.7	0.8	0.5	0.6	0.3
	AV(当量 / t o n)	7	11	15	21	51
	リン含有量 (ppm)	50	50	100	0	1200
	金属含有量 (ppm)	Mg 25	Co 25	Mg 50	0	Mg 100
押し出し条件	ベント真空度 (torr)	3	3	20	3	3
	押し出し温度 (°C)	290	290	280	280	290
	滞留時間(min)	1.5	3.0	2.0	15	15
押し出し後 チップ	IV(d l / g)	0.73	0.77	0.65	0.80	0.78
	AA(ppm)	9	8	10	12	18
	Co-b	1.3	1.7	0.9	5.8	5.4
	AV(当量 / t o n)	8	13	17	19	20
	CI(ppm)	8100	8200	7800	7900	8100
	リン含有量 (ppm)	50	50	100	0	1200
押し出し後チ ップと直縮合 後ポリマーの 差	IV(d l / g)	0.02	0.06	0.02	0.16	0.03
	AA(ppm)	12	10	35	35	11

【0046】（実施例4）連続重合で得たIV=0.71 d l / g, AA=53ppm, Co-b=0.7, AV=15当量 / t o n. リン含有量50ppm, Mg含有量25ppmのポリエチレンテレフタレート溶融ポリマーを、3.7mmφベント付き2軸押し出し機で押し出し温度290°C、ベント真空度6 torr、滞留時間1.7minで押し出した後、直接射出成形機に供給し、成形温度290°C、成形サイクル5秒で、2Lボトル用プリフォームを成形した。その結果、IV=0.71 d l / g, AA=14ppm, Co-b=1.3, AV=16当量 / t o n. リン含有量50ppm, Mg含有量25ppmの低アルデヒド含有量の色調良好なボトル用プリフォームが得られた。また、射出成型機直前のポリマーをサンプリング \*

\*し、昇温結晶化温度をDSCで測定した。166°Cであった。DSC測定は溶融状態のポリマー約10gをステンレス性バットに取り、自然冷却させ、このポリマーの内部から樹脂0.1gを切り取りアルミニウムパンに窒素下で封入し蓋を密閉した。0°C付近から10°C/分の昇温速度で測定した。

【0047】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂によれば、ボトル、フィルム等の各種用途に適した低アルデヒド含有量の高品位な色調の樹脂あるいは成型品を経済的に生産することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 秀和

〒100 東京都千代田区千代田 1-1-1 三井物産株式会社

(72)発明者 鈴木 啓介

〒100 東京都千代田区千代田 1-1-1 三井物産株式会社

(7)

特開2000-119384

Fターム(参考) 4F201 AA24 AB22 AR15 AR17 BA01  
BC01 BC02 BC12 BC37 BD05  
BK36 BQ07  
4J029 BB13A